

Etude structurale et chimique des effluents gazeux et des résidus issus de la combustion de nanocomposite à matrice PMMA

D. Calogine^{a,*}, J-P Bertrand^a, S. Duplantier^a, C. Chivas-Joly^b, E. Guillaume^b,
C. Longuet^c, J-M Lopez-Cuesta^c, R. Sonnier^c, B. Minisini^d, D. Parisse^e.

^aINERIS, Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte –France

^bLNE, 29 Avenue Roger Hennequin, 78197 Trappes Cedex – France

^cCMGD – Ecole des Mines d'Alès, 6 Avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex – France

^dISMANS, 44 Avenue F. A. Bartholdi, 72000 Le Mans – France

^ePlasticsEurope, 14 Rue de la République, 92800 Puteaux – France

Résumé

Les nanoparticules sont de plus en plus utilisées en vue de l'optimisation des performances liées à la réaction au feu des matériaux. Dans ce contexte, l'introduction de nanoparticules dans les systèmes retardateurs de flamme de polymères apparaît comme une alternative aux retardateurs de flamme usuels employés. Dans le cadre du projet NanoFeu financé par l'ANR, le comportement au feu de polymères comportant des nanoparticules a été étudié ainsi que les produits de dégradation gazeux et les particules ultrafines émises. Pour cela, des matrices à base notamment de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ont été élaborées afin de les étudier sous l'effet de sollicitations thermiques. Plusieurs types de nanoparticules ont pu être testés : nanotubes de carbone, silice et alumine. Ces dernières sont considérées soit seules, soit combinées à un retardateur de flamme : l'ammonium polyphosphate (APP). Un des objectifs poursuivis est d'établir un protocole expérimental permettant de suivre le devenir des nanoparticules dans le processus de dégradation thermique.

Des essais de combustion au calorimètre de Tewarson sont présentés, les effluents gazeux émis étant analysés par un spectromètre FT-IR. L'influence marquée de certaines compositions sur le pic de débit calorifique est observée, l'analyse des effluents renseignant sur la composition des gaz émis est réalisée. Celle-ci permet de remonter aux mécanismes de dégradation thermique des composites. Tout au long de la dégradation du matériau, l'analyse du bilan carbone est effectuée, nous informant sur les performances du dispositif expérimental élaboré.

Mots clés : nanocomposites, combustion, effluents gazeux, aérosols, modélisation.

Introduction

Les nanotechnologies et la maîtrise de l'utilisation de nanomatériaux représentent aujourd'hui un des enjeux économiques majeurs pour les sociétés développées, avec des avancées qui ont déjà permis des évolutions importantes dans différents domaines tels que : la santé, l'énergie, l'information, les transports... Dans le domaine des matériaux polymères, pour répondre à des critères de performance de réaction au feu, différents types d'additifs sont utilisés pour améliorer leur comportement. En effet, en réponse aux spécifications nouvelles en termes de choix des matériaux et des additifs, de nouveaux systèmes retardateurs de flamme basés sur l'introduction de nanoparticules peuvent ainsi devenir une alternative aux voies traditionnelles. L'alternative apportée par les nanoparticules doit être évaluée et confrontée en termes d'impact

* E@mail:Didier.Calogine@ineris.fr

environnemental par rapport aux systèmes traditionnels. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette présente étude. L'objectif de ces travaux est d'étudier le comportement au feu des matériaux comportant des nanoparticules, de définir leur rôle et leur devenir lors de la combustion. Pour mener à bien cette étude, des nanocomposites à matrice polymère ont été élaborés ; des expérimentations ont été réalisées afin d'évaluer la réaction au feu des échantillons et la composition des effluents gazeux émis. La section 1 de cet article présente le contexte de cette étude et précise les objectifs visés ; l'élaboration des nanocomposites est présentée dans la deuxième section ; le dispositif expérimental mis en œuvre et les résultats obtenus sont présentés dans la section 3. La modélisation des interactions mises en jeu à l'échelle moléculaire est introduite dans la section 4.

1 Présentation de l'étude

1.1 Le projet « NanoFeu »

Le projet Nanofeu [1, 2], financé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche), a débuté en 2008 pour une durée de 3 ans.

L'objectif de ce projet consiste à apprécier à la fois les paramètres gouvernant l'émission de nanoparticules ou de particules ultrafines pour des matrices polymères comportant des nanoparticules, les modifications de composition des produits gazeux émis en comparaison des polymères seuls ou de polymères comportant des systèmes retardateurs de flamme conventionnels. Il s'agit également d'étudier globalement le comportement au feu des polymères comportant des nanoparticules (en présence ou non de constituants retardateurs de flamme conventionnels). Ce projet a pour but également de mettre en évidence l'impact de la présence de ces éléments au sein du matériau en observant leurs actions et leurs transformations en cours de combustion.

Différents partenaires participent à ce projet : l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) coordinateur du projet, le LNE (Laboratoire National de Métrologie et d'Essais), l'Ecole des Mines d'Ales, l'ISMANS (Institut Supérieur des Matériaux et Mécaniques Avancés du Mans) et PlasticsEurope France.

1.2 Etude de matériaux chargés en nanoparticules

Le développement de nanocomposites à matrice polymère est l'un des domaines les plus actifs du développement des nanomatériaux. Les propriétés conférées par les nanoparticules sont diverses et privilégient particulièrement le renforcement, les conceptions électrique et thermique, les propriétés barrières aux gaz et aux liquides ainsi que le comportement au feu qui découle également en partie du comportement de type barrière [3].

L'émergence de l'incorporation de nanoparticules dans les matériaux polymères n'est cependant pas récente, puisque certains types d'additifs (silices, noirs de carbone) ou de charges (carbonates précipités principalement) couramment utilisés existent sous forme d'agglomérats ou d'agrégats de particules primaires nanométriques. Les risques potentiels présentés par ces particules à l'intérieur des polymères au cours de la vie utile ou la destruction accidentels de ces matériaux n'étaient pas jusqu'à présent considérés comme potentiellement significatifs jusqu'à l'émergence de nouveaux types de nanoparticules (nano-oxydes, métaux, argiles exfoliées et nanotubes de carbone) comme constituants de nanocomposites. En effet, les substances microniques présentant des effets indésirables peuvent manifester à l'état nanométrique ou submicronique des comportements nettement différents. Différents travaux [4] ont d'ailleurs permis de montrer un caractère toxicologique spécifique pour les nanoparticules, principalement par inhalation.

1.3 Objectifs

Les objectifs de ce travail sont, d'une part, d'étudier la composition des fumées et des résidus produits en cas d'incendie, et d'autre part d'évaluer l'influence des nanoparticules sur le

comportement au feu des nanocomposites élaborés. Les processus de dégradation des matériaux sont également détaillés afin d'interpréter les mécanismes correspondants. Pour mener à bien cette étude, une dizaine de nanocomposites contenant des nanoparticules d'alumine, de silice et des nanotubes de carbone, ont été mis en œuvre afin d'évaluer leur comportement au feu au travers d'expérimentations en laboratoire (Tableau 1). Pour compléter cette approche expérimentale, Nous avons de plus eu recours à la modélisation moléculaire afin de comprendre les phénomènes de dégradation mis en jeu.

2 Réalisation des nanocomposites

2.1 Mise en œuvre

Dans le cadre de ce projet les échantillons sont réalisés au Centre de Matériaux de Grande Diffusion (CMGD, EMA). Des échantillons de dimensions 100mm x 100mm x 4mm ont été élaborés après dilution par extrusion bi-vis co-rotative (Clextral BC 21) de mélanges-maîtres. Le profil de vis utilisé est un profil dit « nano » présentant trois zones de cisaillement afin d'optimiser la dispersion des nanoparticules, la longueur de vis de l'extrudeuse est de 1200mm.

2.2 Présentation des échantillons

Suivant le protocole expérimental défini sur la figure suivante, des combinaisons complémentaires d'APP et de nanoparticules (nanotubes de carbone, silice et alumine) ont été sélectionnées. L'impact environnemental de la charge peut alors être analysé en termes de toxicité des gaz et de la présence de particules sous forme nanométrique.

Les combinaisons proposées Figure 1 ont permis de définir la composition de 11 échantillons présentés dans le tableau suivant.

N°	Composition des échantillons	Notation
0	Polyméthacrylate de méthyle	PMMA
1	PMMA + 1%wt Nanotube de carbone	PMMA – 1 NTC
2	PMMA + 15%wt Silice	PMMA – 15 SiO ₂
3	PMMA + 15%wt Silice, traitement de surface octylsilane	PMMA – 15 SiO ₂ - TS
4	PMMA + 5%wt Silice + 10%wt ammonium polyphosphate	PMMA – 5 SiO ₂ – 10 APP
5	PMMA + 5%wt Silice + 10%wt ammonium polyphosphate, traitement de surface octylsilane	PMMA – 5 SiO ₂ – 10 APP - TS
6	PMMA + 15%wt Alumine	PMMA – 15 Al ₂ O ₃
7	PMMA + 15%wt Alumine, traitement de surface octylsilane	PMMA – 15 Al ₂ O ₃ - TS
8	PMMA + 15%wt Alumine + 10%wt ammonium polyphosphate	PMMA – 5 Al ₂ O ₃ – 10 APP
9	PMMA + 15%wt Alumine + 10%wt ammonium polyphosphate, traitement de surface octylsilane	PMMA – 5 Al ₂ O ₃ – 10 APP - TS
10	PMMA + 15% ammonium polyphosphate	PMMA – 15 APP

Tableau 1: Description des échantillons testés

3 Etude expérimentale

3.1 Dispositif expérimental

Afin d'étudier l'impact des charges sur le comportement au feu des échantillons, des mesures de la chaleur dégagée, de la composition des fumées et celle des résidus ont été réalisées lors de la combustion des échantillons sélectionnés. Ces mesures ont été comparées à celles obtenues pour une matrice de PMMA vierge. Le Tableau 2 présente les différentes mesures effectuées et le dispositif utilisé :

Objectif	Dispositif	Grandeurs mesurées
Comportement au feu	Calorimètre de Tewarson	Chaleur dégagée, temps d'ignition
Composition des fumées	Spectromètre FT-IR (Fourier Transformed Infrared)	Concentration en CO, CO ₂ , HCN, NO, NO ₂ , N ₂ O, CH ₄ , formaldéhyde
	Analyseur COSMA modèle GRAPHITE 655 FID (détecteur à ionisation de flamme)	Concentration en Hct (hydrocarbures totaux)
	TOPAZE 2020 (COSMA), basé sur la réaction de chimie luminescence	Concentration en NO et NOx
Analyse des suies	Opacimètre : exploitation des mesures optiques, mesure de l'atténuation optique pour quatre longueurs d'onde monochromatiques.	Mesure semi quantitative
Analyse des résidus	Dosage du carbone	Norme NF EN 13137

Tableau 2 : Description du dispositif expérimental

Les essais de combustion sont réalisés au calorimètre de Tewarson (Fire Propagation Apparatus). Une ventilation de 350 l/min d'air et un flux radiatif imposé de 35 kW/m² sont utilisés pour limiter les risques de sous-ventilation lors de la combustion. La composition des gaz est analysée au spectromètre infrarouge (Nicolet 6700 FTIR) couplé à des analyseurs classiques.

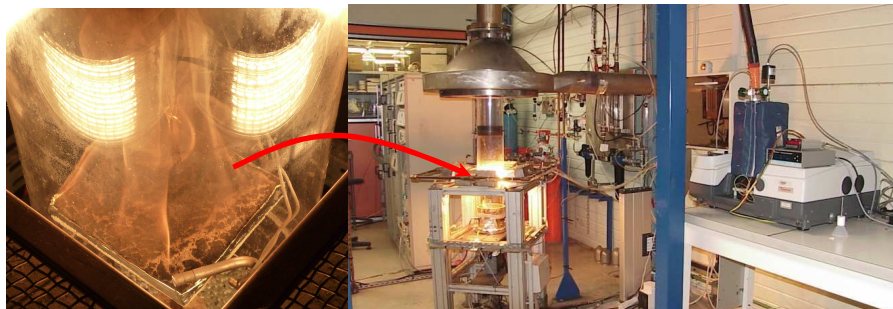


Figure 1: Exemple d'essai de combustion
(de gauche à droite : échantillon testé, calorimètre de Tewarson, spectromètre FT-IR)

3.2 Résultats

Sous l'action de la chaleur, le PMMA vierge s'échauffe, de fines bulles font leur apparition par la suite à la surface de l'échantillon. La décomposition du PMMA s'amorce par des ruptures de chaînes qui initient la dépolymérisation. La vaporisation du matériau provoque une combustion spontanée. L'ébullition s'intensifie alors et la combustion se prolonge jusqu'à la consommation totale du combustible disponible sans laisser de résidu carboné [5; 6].

3.2.1. Paramètres de combustion

Les différentes mesures caractéristiques obtenues sont résumées dans le Tableau 3 d'après les courbes obtenues de la Figure 2.

Formulations	Masse initiale	Masse résiduelle	Fraction résidu	T _i	Chaleur de combustion		Vitesse max de perte en masse
	g	g	%		kJ/kg	MJ/m ²	
PMMA	48.6	0	0.0	52	24880	121	34
PMMA-1 NTC	48.5	0.55	1.1	39	24130	116	28
PMMA - 15 SiO ₂	51.5	6.3	12.2	47	24205	109	18
PMMA - 15 SiO ₂ - TS	51.8	6.6	12.6	45	24820	112	16
PMMA - 5 SiO ₂ - 10 APP	52.1	6.2	11.9	62	23740	109	19
PMMA - 5 SiO ₂ - 10 APP - TS	50.6	7.7	15.2	58	25568	110	15
PMMA-15 Al ₂ O ₃	53.9	7.7	14.2	60	23878	110	20
PMMA-15 Al ₂ O ₃ -TS	52.3	7.0	13.4	53	24235	110	19
PMMA-5 Al ₂ O ₃ -10APP	50.9	5.2	10.1	50	23745	109	25
PMMA-5 Al ₂ O ₃ -10 APP-TS	50.6	4.7	9.3	50	23337	107	20
PMMA-15 APP	51.7	6.5	12.5	72	23840	108	25

Tableau 3 : Paramètres de combustion des échantillons

Les formulations présentent des temps d'ignition différents par rapport au PMMA pur. Quatre d'entre elles possèdent un temps d'ignition plus long alors que cinq d'entre elles possèdent un temps plus court. Il apparaît délicat d'établir une corrélation entre ces valeurs et les compositions, toutefois la présence d'APP ou d'APP combinée avec la silice permet d'obtenir des valeurs élevées de temps d'ignition.

Différentes causes peuvent être avancées pour expliquer ces changements de temps d'ignition et notamment la chaleur de dissociation qui sera abordée dans la section 4.

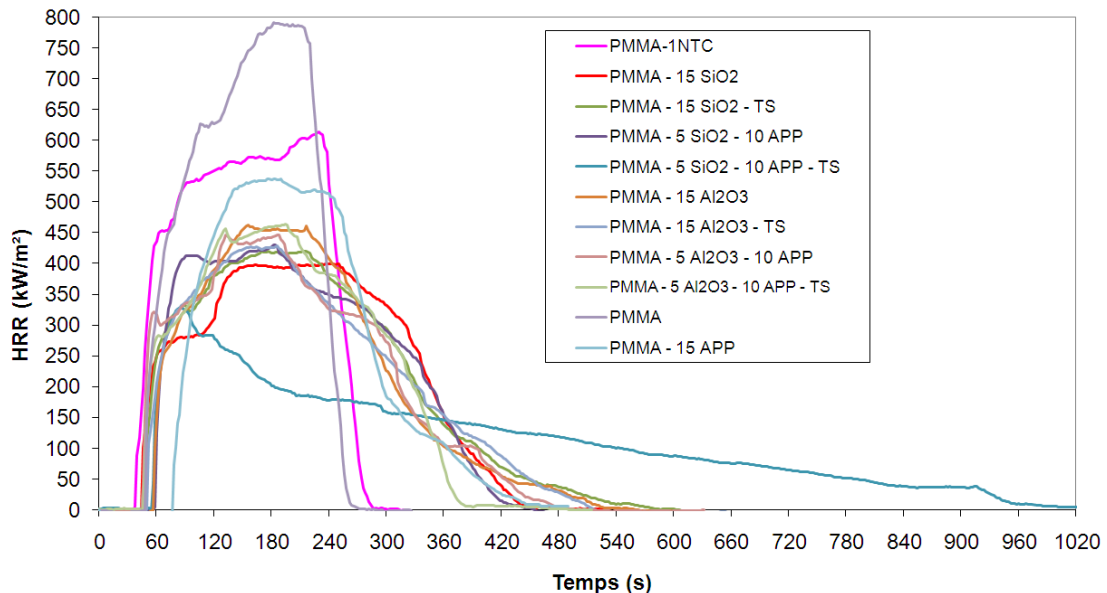


Figure 2 : Chaleur dégagée par les échantillons en fonction du temps

L'influence des nanoparticules, ainsi que de l'APP sur la baisse du pic de chaleur dégagée (pHRR) lors de la combustion est observée. Par rapport au PMMA vierge présentant un pHRR entre 750 à 800 kW/m², la présence de nanotubes de carbone à raison d'1% en masse réduit ce pic de 25%. Nos résultats sont en accord avec Costache et al. [7] qui ont obtenu une réduction de 29% du pHRR en présence de 3% de nanotubes multiparois. Kashiwagi et al. [8] ont quant à eux obtenu une diminution supérieure à 50% avec 1% de nanotubes de carbone monoparois. Ils ont aussi montré que cette diminution était fortement tributaire de la bonne dispersion de ces nanotubes. En effet, avec 0,5% de nanotubes mal dispersés la réduction du pHRR est de seulement 10% contre plus de 50% dans le cas d'une bonne dispersion. Par conséquent, nous pouvons penser que la dispersion de nos nanotubes n'est pas optimale. Les autres combinaisons permettent de diminuer davantage cette valeur avec une réduction maximale avoisinant les 59% pour la formulation combinant la silice à l'ammonium polyphosphate (formulation n°6).

La figure précédente présente trois tendances caractéristiques pour les différents essais: celle du PMMA, de la formulation n°6 et des formulations restantes. Par ailleurs, la présence de nanoparticules dans la matrice a tendance à rallonger la durée de combustion des échantillons, la formulation n°6 présentant une durée de combustion plus longue de l'ordre de 1000s.

La chaleur de combustion obtenue pour le PMMA est plus faible que les 26200 kJ/kg mesurés par Krekeler et al. [9] mais en accord avec les 24±2 MJ/kg mesurés plus récemment par cône calorimètre [10]. Toutes les formulations testées diminuent la chaleur de combustion et la vitesse de perte de masse. Cependant, la diminution de la chaleur de combustion la plus importante n'est que de 6%. Elle est inférieure au pourcentage massique d'additifs incorporés et est obtenue pour la formulation contenant 5% d'alumine traitée et 10% d'APP. Les diminutions de vitesse de perte de masse sont plus significatives avec notamment la formulation à base de 5% de silice traitée et 10% d'APP.

3.2.2. Analyse des gaz

La composition des effluents gazeux a été analysée au cours de la combustion. Les cinétiques de dégagement des différents composants obtenus au cours des essais nous renseignent sur

l'évolution de la combustion des échantillons. Par exemple, la cinétique de la production de CO est représentée sur la figure suivante :

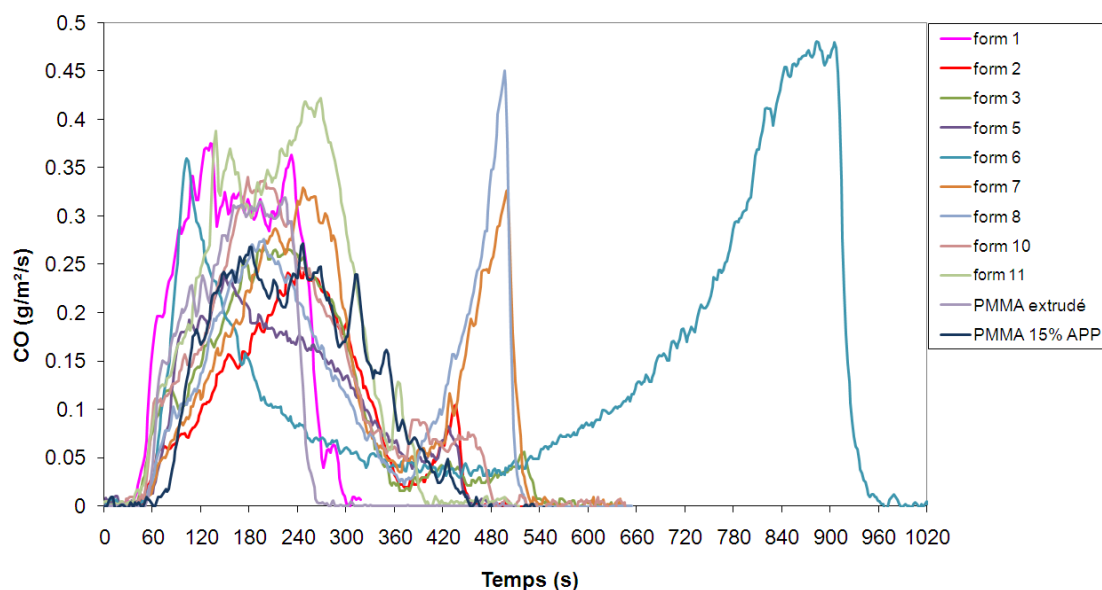


Figure 3 : Production de CO en fonction du temps

D'après les résultats obtenus, la présence de 2 pics de production de CO en fonction du temps pour les formulations n°6, n°7 et n°8 est mise en évidence, le second pic intervenant après plus d'une minute d'essai. En relation avec les compositions, les facteurs d'émission en CO₂, CO, HCt, CH₄, NO, HCN, N₂O, formaldéhydes et suies sont mesurés (Tableau 4):

Formulation	Facteur d'émission mg/g							
	CO ₂	CO	Suies	HCt	CH ₄	NO	NO ₂	HCN
PMMA	2096	10	14	2	Traces	Traces	Traces	0
PMMA-1 NTC	2068	12	17	2	Traces	Traces	Traces	0
PMMA - 15 SiO ₂	2023	10	19	2	0	Traces	Traces	0
PMMA - 15 SiO ₂ - TS	2040	14	30	1	0	Traces	Traces	0
PMMA - 5 SiO ₂ - 10 APP	1920	12	19	2	Traces	5	Traces	Traces
PMMA - 5 SiO ₂ - 10 APP - TS	1876	34	19	9	Traces	5	Traces	Traces
PMMA-15 Al ₂ O ₃	1958	17	20	3	Traces	Traces	Traces	0
PMMA-15 Al ₂ O ₃ -TS	2023	18	22	2	Traces	Traces	Traces	0
PMMA-5 Al ₂ O ₃ -10APP	1956	13	20	2	Traces	4	Traces	Traces
PMMA-5 Al ₂ O ₃ -10 APP-TS	1910	18	24	3	Traces	4	0.0	Traces
PMMA-15% APP	1990	14	23	2	Traces	5	Traces	0.4

Tableau 4 : Facteurs d'émissions des différents échantillons

Des concentrations significatives en NO sont obtenues en présence d'échantillons contenant de l'APP. Par ailleurs, des traces de HCN sont notées pour les compositions associant l'APP et les oxydes nanométriques. Une valeur mesurable de HCN est constatée pour la présence de l'APP seul. Ceci met en évidence des processus réactifs en phase gazeuse impliquant notamment l'ammoniac issu de la décomposition de l'APP et le monoxyde de carbone produit par la combustion du PMMA. Nous pouvons en déduire que la substitution d'une fraction d'APP par des oxydes nanométriques est à même de réduire la quantité d'HCN produite.

3.2.3. Analyse des résidus

a) Morphologie des résidus

L'observation des résidus de combustion obtenus (Figure 4) a montré la présence d'un substrat charbonneux en fin de combustion. Différentes textures, morphologies, densités et colorations ont été observées en accord avec la composition d'origine des échantillons.

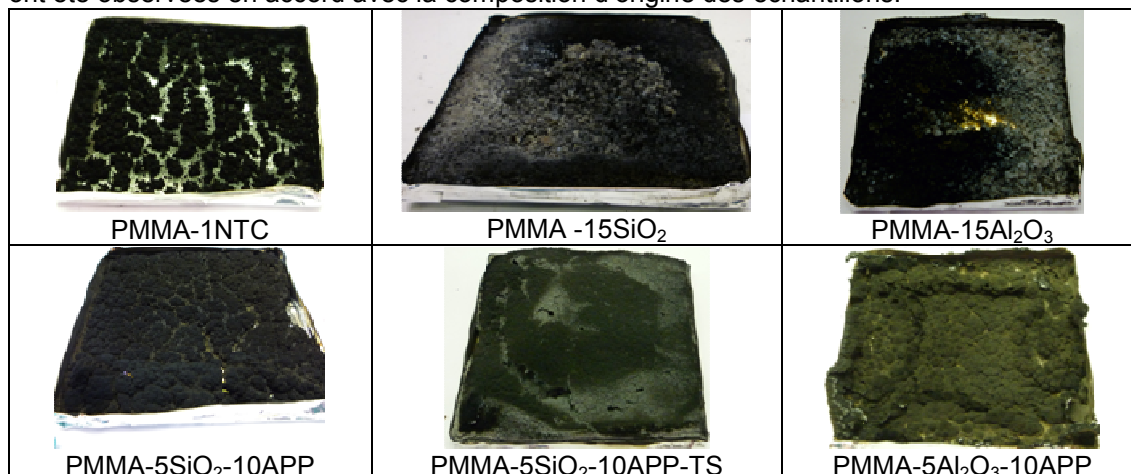


Figure 4 : Exemples d'aspects de résidus

Sous forme d'agrégats plus ou moins dispersés, de poudre, de nodules, avec présence ou non de coque surfacique solide, légère et poreuse, le type de résidu est varié. La formation d'îlots dans les résidus de combustion a déjà été observée [8] après combustion.

La dégradation de la formulation spécifique n°6 combinant la silice à l'ammonium polyphosphate (PMMA-5SiO₂-10APP-TS) présentant un facteur d'atténuation du pic de chaleur dégagée plus importante, a mis en évidence un résidu multicouche beaucoup plus volumineux que les autres échantillons, ce qui traduit un processus d'intumescence. La génération de cette structure expansée s'accompagne de la formation d'un phosphate d'alumine de formule SiP₂O₇ identifiée par diffraction des rayons X [6]. La composition correspondante avec la silice hydrophile ne mène qu'à la formation d'orthophosphate de silicium Si₃(PO₄)₄. Il est également à noter que l'analyse par diffraction X de la composition avec silice traitée indique un pic centré à 26,5°, attribué à une phase cristalline de carbone. Par conséquent, la composition mixte comportant la silice traitée semble favoriser davantage le processus de charbonnement de la matrice lors de la combustion.

b) Bilan carbone

Afin d'évaluer le rendement de notre dispositif expérimental, un bilan sur l'élément carbone est effectué tout au long de la chaîne de mesure. Disposant des concentrations en espèces dans les fumées, les analyses sont menées afin de doser les résidus obtenus en carbone. Les résultats de ces différentes contributions sont reportés dans le Tableau 5.

Formulations	Fumées				résidus		rendement C (fumées, résidu)
	masse C (échantillon)	masse C (CO ₂ , CO)	masse C (Suies, Hct)	rendement C total	% C (résidu)	masse C	
	g	g	g	%		g	%
PMMA	29.0	28.0	1.0	99.0	nd	nd	nd
PMMA-1 NTC	28.8	27.3	0.9	97.8	nd	nd	nd
PMMA - 15 SiO ₂	26.3	25.1	0.9	99.2	1.5	0.1	99.6
PMMA - 15 SiO ₂ - TS	26.4	25.4	1.4	101.6	nd	nd	nd
PMMA - 5 SiO ₂ - 10 APP	26.5	24.2	1.0	95.0	2.45-2.67	0.2	95.7
PMMA - 5 SiO ₂ - 10 APP - TS	25.8	22.6	1.2	92.0	19.3	1.5	97.8
PMMA-15 Al ₂ O ₃	27.5	25.0	1.1	94.9	4.5	0.3	96.2
PMMA-15 Al ₂ O ₃ -TS	26.7	25.3	1.1	99.0	7.0	0.5	100.9
PMMA-5 Al ₂ O ₃ -10APP	26.0	24.7	1.0	98.8	4.2	0.2	99.7
PMMA-5 Al ₂ O ₃ -10APP-TS	25.8	24.3	1.2	98.7	5.8	0.3	99.8

nd : non détecté

Tableau 5: Bilan carbone

Des rendements significatifs ont été obtenus lorsque les mesures effectuées le permettaient. Pour ces valeurs, les incertitudes des techniques de mesure doivent être prises en considération.

3.3. Sur les émissions de particules

Des mesures de caractérisation de particules ultrafines émises pour ce type d'essais de combustion ont été réalisées au cours de ce projet par le LNE. En utilisant un cône calorimètre suivant la norme ISO 5660-1 et en le couplant avec un impacteur en cascade (« Dekati Low-Pressure Impactor », DLPI) le dispositif multi-étage d'échantillonnage des aérosols obtenu sépare les particules par taille suivant leur inertie dans le flux d'air. L'inertie d'une particule dépend de sa structure, sa densité et sa vitesse. Chaque étage de l'impacteur est caractérisé par sa dimension de coupure (« cut-off size ») appelée aussi $D_{50\%}$. Cette dimension correspond au diamètre aérodynamique des particules capturées avec une performance de 50% pour un étage donné.

a) Analyse de la taille des particules par l'impacteur en cascade

La distribution de la taille des aérosols est obtenue en mesurant la masse des particules recueillies à chaque étage de l'impacteur (mesure gravimétrique de chaque filtre avant et après l'échantillonnage). Une représentation possible des résultats est d'exprimer en pourcentage la quantité de toutes les particules mesurées par l'impacteur. Les résultats sont donnés par la suite pour le PMMA vierge, le PMMA contenant du MWNT. Les résultats obtenus montrent l'impact de la nanocharge sur la production de suies et l'influence de la nature de la matrice polymère. Le PMMA vierge montre une distribution bimodale avec une valeur plus importante de grosses particules que pour la matrice PMMA chargée en MWNT. L'ajout de MWNT à la matrice polymère réduit la proportion de grosses particules et étend la distribution des tailles de particules au-delà de 10 μm . Cette distribution d'aérosol est en fait composée de deux populations de type log normales.

b) Analyse morphologique à l'aide du Microscope à Force Atomique (AFM)

La morphologie (taille et forme des particules) est connue pour être un paramètre clé pour la définition de la toxicité d'une particule. Pour observer ces particules à l'échelle nanométrique et analyser leur morphologie, le Microscope à Force Atomique est l'appareil approprié. Dans le cadre de ce projet, l'AFM est utilisé pour différencier la morphologie des particules produites lors de la combustion des différents échantillons. L'objectif recherché est de corréliser les différences observées avec les caractéristiques de l'échantillon analysé (matrice, nanoparticule). Afin de préparer les échantillons appropriés pour être analysés par l'AFM, une vitre optique est utilisée à la place de la membrane en polycarbonate traditionnellement utilisée pour l'impaction. Suite à la combustion des échantillons seuls, les collecteurs positionnés aux niveaux inférieurs (1 à 4) sont recueillis, ces étages correspondent aux tailles de particules les plus importantes.

Dans une phase préliminaire à l'étude par l'AFM, les collecteurs sont observés au microscope optique afin de localiser les zones d'observation les plus appropriées. Suite à cette caractérisation optique, les récepteurs sont observés au microscope à force atomique avec une échelle de balayage de 90 μm x 90 μm x 8 μm (NanoMan VS de Digital Instruments). Pour limiter les vibrations, cette AFM est protégée par un isolant acoustique et équipé d'une table d'isolation des vibrations.

Pour chaque formulation testée, plusieurs essais de combustion ont été réalisés et plusieurs clichés ont été analysés afin de vérifier la reproductibilité des résultats. A ce stade du projet, les résultats obtenus à l'AFM sont en cours de validation.

4. Liens avec la modélisation

Trois mécanismes ont été avancés pour expliquer la phase d'initiation de la dégradation thermique du PMMA. Sur la base d'études expérimentales, plusieurs auteurs [11, 12] ont supposé un mécanisme en deux étapes avec rupture homolytique de deux liaisons, l'une dans la chaîne principale et l'autre impliquant le groupement pendant methoxycarbonyle. Cependant, au moyen d'une étude théorique reposant sur l'utilisation de dynamique moléculaire à champ de forces réactif, Stoliarov et al. [13] ont conclu que ces réactions ne représentaient à elles deux que 20% des réactions d'initiation. La réaction la plus probable, représentant à elle seule 20% des réactions d'initiation, serait une double scission au sein de la chaîne créant ainsi deux radicaux et une unité monomère. La double scission simultanée étant fortement improbable, les auteurs considèrent que le premier radical serait stabilisé par la formation de liaisons π . Indépendamment des mécanismes proposés, tous impliquent la scission aléatoire de la liaison carbone/carbone au sein de la chaîne. Or, cette énergie est incluse dans l'énergie de dissociation de liaisons (ΔH_d) correspondant à la chaleur requise pour rompre la chaîne polymérique en fragments volatilisables. Ces composantes énergétiques sont importantes dans les modèles de pyrolyse. En effet, ΔH_d est incluse dans la chaleur de volatilisation définie par Frederick et al. [14] comme étant la somme de ΔH_d et la chaleur de vaporisation (ΔH_v) pour la décomposition d'un polymère suivant une réaction mono étape. Par ailleurs, cette contribution énergétique est incluse dans l'enthalpie de gazéification (ΔH_g)¹ dont la mesure expérimentale est encore débattue de nos jours [15]. De plus, les mesures de ΔH_v obtenues pour le PMMA sont assez disparates allant de 687 kJ/kg à 1080 kJ/kg [16]. Ces différences s'expliquent par des protocoles expérimentaux différents, mais aussi le type de synthèse utilisé pour polymériser le PMMA. L'uniformisation des définitions et des protocoles devient alors une nécessité pour l'analyse et l'exploitation des données antérieures. Dans ce contexte, les méthodes numériques ont la caractéristique de pouvoir fournir des résultats pour un environnement contrôlé. Cette nécessité est d'autant plus importante en présence de nanotubes de carbones, matériaux d'une importante hétérogénéité physico chimique. Les courbes HRR de la section 3 montrent un temps d'ignition plus rapide en présence de nanotubes de carbone que pour le PMMA pur. Différentes causes peuvent produire cet effet avec entre autres, une différence de réflectivité, de capacité calorifique, de coefficient de diffusion thermique, mais aussi une baisse du ΔH_d . C'est pourquoi, notre étude a consisté à évaluer l'énergie de scission homolytique de la liaison carbone-carbone de la chaîne principale de PMMA pur et de PMMA greffé sur deux nanotubes de carbone ouverts, le (11,11) et le (12,10) [17]. Le traitement chimique de purification des nanotubes de carbone industriels entraîne l'ouverture des nanotubes de carbones et une stabilisation de certaines liaisons pendantes par des groupements hydroxydes ou carboxyliques rendant ainsi les nanotubes chimiquement réactifs [18]. Or, le PMMA est susceptible de réagir avec ces différents groupements, comme l'ont suggéré Laachachi et al. [19, 20] lors d'une étude portant sur la dégradation thermique du PMMA en présence de nanoparticules de TiO_2 . Les nanotubes (11,11) et (12,10) ont été choisis du fait que leur diamètre de 1,49 nm est proche du diamètre moyen de 1,5 nm donné par la plupart des fournisseurs industriels. De plus, cela a permis de tester l'influence de la chiralité sur l'énergie de scission. Le but est de savoir si le greffage engendre un affaiblissement de la liaison par rapport au PMMA pur. L'étude de la réactivité chimique nous contraint à utiliser des méthodes numériques quantiques. De ce fait, pour des raisons de tailles de mémoire et de temps de calcul, la dimension des systèmes doit être limitée. Dans notre cas, nous avons modélisé une chaîne de PMMA d'un degré de polymérisation de 5. Une fois greffés, les modèles possèdent 251 et 243 atomes, respectivement pour le nanotube (11,11) et (12,10). Les calculs ont été effectués avec le logiciel DMOL [21] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans l'interface graphique Materials Studio 4.4 développé par la société Accelrys. La fonctionnelle d'échange corrélation choisie a été la VWN [22] et les fonctions d'ondes ont été développées suivant une base numérique double (DN) équivalente en taille à la base de gaussiennes 6-31G. Une étude de paramétrisation effectuée par Basiuk [23] a montré que cette base était suffisante pour l'évaluation du potentiel électrostatique, la HOMO et la LUMO de

¹ $\Delta H_g = \int_{T_0}^{T_p} c_p(T)dt + \Delta H_m + \Delta H_d + \Delta H_v$ avec, T_p la température de pyrolyse, c_p la capacité calorifique, ΔH_m la chaleur latente de fusion, ΔH_d la chaleur de dissociation et ΔH_v la chaleur de vaporisation.

nanotubes de carbone fermé. Cinq conformations ont été construites et les positions atomiques ont ensuite été optimisées. Une nouvelle optimisation a été opérée pour les cinq conformations de polymères greffés sur les différents nanotubes. La Figure 5 représente un modèle de PMMA greffé sur un nanotube (11,11).

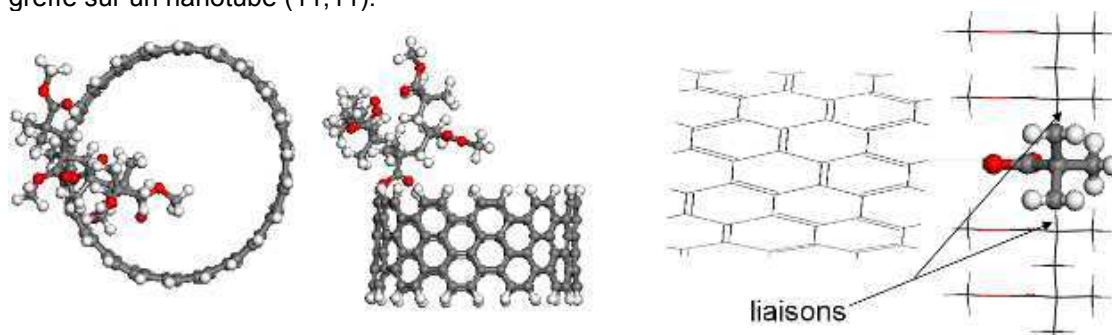


Figure 5 : Représentation graphique d'un des modèles étudiés de PMMA greffé sur un modèle de nanotubes (11,11) ouvert. L'image de droite permet de visualiser les deux liaisons dont les énergies de rupture homolytique ont été évaluées indépendamment.

Chacune des chaînes de PMMA a été coupée à partir du groupement CH_2 comme illustré sur la Figure 5, les deux liaisons ont été scindées indépendamment permettant ainsi d'obtenir deux énergies pour un même modèle. Chacun des radicaux a ensuite été optimisé séparément afin d'obtenir l'énergie de chacun des fragments. Du fait de la taille des systèmes étudiés, il n'y a pas eu de calculs de fréquence. L'énergie de liaison a été obtenue en soustrayant l'énergie des deux fragments à l'énergie du modèle initial. Les résultats obtenus en moyennant les énergies des 5 conformations et des deux liaisons pour le PMMA pur et le PMMA greffé sont présentés sur la Figure 6.

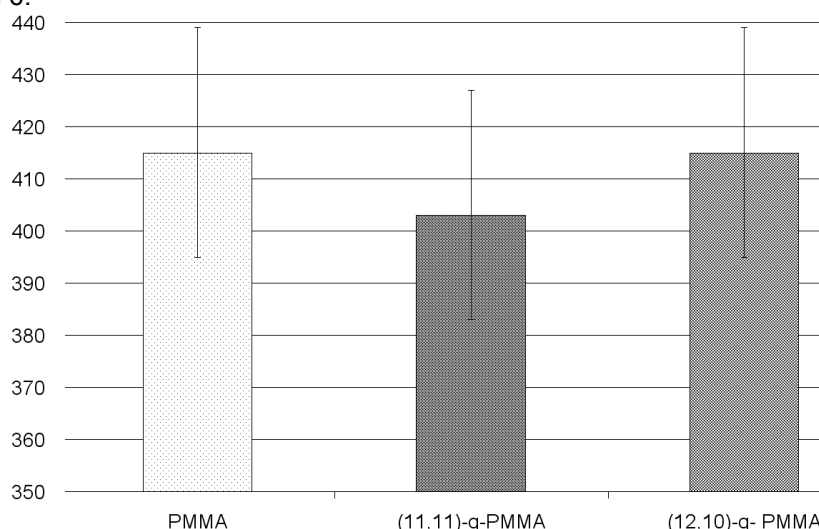


Figure 6 : Energie de rupture homolytique de la liaison carbone-carbone illustrée Figure 5 pour le PMMA pur et greffé sur les nanotubes (11,11) et (12,10)

Les valeurs du PMMA s'échelonnent entre 378 et 452 kJ/mol ce qui explique une barre d'erreur de 23 kJ/mol. En moyenne, nous obtenons une énergie de liaison de 415 kJ/mol, valeur supérieure de celle proposée par Van Krevelen [24] et calculée par Stoliarov et al. [13] avec respectivement 300 et 358 kJ/mol. Conforti et al. [25] avaient montré qu'une différence allant jusqu'à 30 kJ/mol pouvait être obtenue pour la valeur de l'énergie de liaison sur un modèle de PMMA en fonction des niveaux de théories utilisés et sans tenir compte des conformations. Les valeurs obtenues pour le PMMA greffé sont similaires à celles obtenues pour le PMMA pur. Les valeurs s'échelonnent entre 359 et 436 kJ/mol, et 386 et 461 kJ/mol respectivement pour le PMMA greffé sur le (11,11) et le (12,10). Les valeurs moyennes sont relativement similaires. Les valeurs pour le (11,11) étant de 12 kJ/mol, il est moins endothermique que pour le PMMA pur ou greffé sur le (12,10). Mais cette différence n'est pas significative à la vue de la barre d'erreur. Kar et al. [26] par une étude théorique ont montré que l'acidité de groupements carboxyliques greffés sur des nanotubes ouverts dépendait de la chiralité des nanotubes. D'après nos résultats, il n'y aurait pas d'influence de la chiralité sur l'énergie de liaison étudiée. Cependant, différentes liaisons sont impliquées dans le processus complet d'initialisation de la

dégradation thermique du PMMA. Par conséquent, des études complémentaires sont actuellement en cours pour étudier l'influence du greffage sur ces énergies. De plus, des réflexions sur d'autres modèles d'interaction PMMA nanotubes pourraient être envisagées.

Conclusion

L'introduction de nanoparticules dans des systèmes retardateurs de flamme de matrices polymères apparaît comme une voie prometteuse pour l'amélioration de la réaction au feu de matières plastiques. Dans le cadre du projet NanoFeu, le comportement au feu de polymères comportant des nanoparticules a été étudié ainsi que la composition des effluents gazeux et des particules ultrafines émises. La mise en œuvre de 11 échantillons à matrice PMMA a permis d'étudier l'impact sur le comportement au feu de la présence de différentes nanoparticules à l'aide d'un calorimètre de type Tews. A partir des expérimentations réalisées, des similarités et différences en termes de cinétique face au comportement au feu, d'effluents gazeux produits et de résidu charbonneux en fin de combustion ont été observées. L'impact des nanoparticules apparaît plus ou moins significatif en fonction de la formulation étudiée. La formulation PMMA-5SiO₂-10APP-TS semble se démarquer de l'ensemble des échantillons, en présentant un pic de HRR plus atténué et un résidu charbonneux plus volumineux. Une démarche d'établissement d'un bilan du carbone a été appliquée au dispositif expérimental et a donné des résultats satisfaisants pour certaines compositions. Enfin, des approches de modélisation moléculaires ont été mises en œuvre sur le PMMA pur et le PMMA comportant des nanotubes de carbone. La chiralité des nanotubes de carbone ne semble pas avoir d'influence sur le processus de dégradation. Cependant, différentes liaisons semblent impliquées dans le processus complet d'initialisation de la dégradation thermique du PMMA.

Remerciements: Ces travaux ont été en partie financés par l'agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre de son programme "Nano sciences et Nano technologies" (NANOFEU, projet n°ANR- 07-NANO-042).

Bibliographie

1. Calogine D., Duplantier S., Guillaume E., Chivas C., Lopez-Cuesta J.-M., Longuet C. Minisini B., Gensous F., Chesné E., "The Nanofeu project : objectives and tools", *Journal of Physics: conference series*, vol. 170, n°1, 2009.
2. Chivas-Joly C., Guillaume E., Ducourtieux S., Saragoza L., Lesenechal D., Lopez-Cuesta J.-M., Longuet C., Sonnier R., Duplantier S., Bertrand J.P., Calogine D., Minisini B., Parisse D.: Influence of carbon nanotubes on fire behavior and on decomposition products of thermoplastic polymers, Interflam 12th international conference on fire science and engineering, 2010.
3. Alexandre M., Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mat. Sci. Eng.* 28, 2000, 1-63.
4. Jun-Gang Li, Wen-Xin Li, Jing-Ying Xu, Xiao-Qing Cai, Rui-Li Liu, Yong-Jun Li, Qun-Fen Zhao, Qing-Nuan Li, Comparative Study of Pathological Lesions Induced by Multiwalled Carbon Nanotubes in Lungs of Mice by Intratracheal Instillation and Inhalation, *Environmental Toxicology*, 2010.
5. Chivas C., Saragoza L., Ducourtieux S., Macé T., Guillaume E., Biannual Conference on Modification, Degradation and Stabilisation of Polymers, September 2008, Belgium.
6. Cinausero N., Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS, Thèse de l'Université de Montpellier 2, janvier 2009.
7. Costache M.C., Wang D., Heidecker M.J., Manias E., Wilkie C.A., The thermal degradation of PMMA nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes, *Polym Adv. Tech.*, 2006, 17, 272-280.

8. Kashiwagi T., Du F., Winey K. I., Groth K. M., Shields J. R., Bellayer S. P., Kim H., Douglas J. F., Polymer, Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration 2005, 46, 471–481.
9. Krekeler K., P.M. Klinker, Kunststoffe, 1965, 55, 758.
10. Kashiwagi T., Flame retardant mechanism of the Nanotube-based nanocomposite- final report NIST GCR 07-912, 2007.
11. Kashiwagi T., Inaba A., Behavior of Primary Radicals during Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate), Polym. Degrad. Stab., 1989, 26, 161-184.
12. Manring L., Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission, Macromolecules, 1991, 24, 3304-3309.
13. Stoliarov S.I., Westmoreland P.R., Nyden M.R., Forney G.P., *Reactive Molecular Dynamics Model of Thermal Decomposition in Polymers: 1. Poly(methyl methacrylate)*, Polymer, 2003, 44, 883-894.
14. Frederick W.J., Mentzer C.C., Determination of heats of volatilization for polymers by differential scanning calorimetry J. Appl. Polym. Sci., 1975, 19, 1799-1804
15. Staggs J.E.J., The heat of gasification of polymers Fire Safety J. 2004, 39, n°8, 711-720.
16. Lautenberger C. 2007, A generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids. UC Berkeley: Combustion Processes Laboratories. Retrieved from: <http://www.escholarship.org/uc/item/7wz5m7dg>.
17. Minisini B., Calogine D., S. Duplantier, Guillaume E., Chivas C., Lopez-Cuesta JM, Longuet C., Gensous F., Chesné E., *QMERA Study of carbon nanotube reactivity, Nanofeu project: what happens with nanotube fillers in case of fire* European Science Forum, Cambridge, May 2009.
18. Hu H., Bhowmick O., Zhao B., Hammon M.A., Itkis M.E., Haddon R.C., Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration Chem. Phys. Lett., 2001, 345, 25-28
19. Laachachi A., Ferriol M., Cochez M., Leroy E., Lopez-Cuesta J.-M., Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate), Polymer Degradation and Stability 89, 2005, 344-352.
20. Laachachi A., Ferriol M., Cochez M., Lopez-Cuesta J.-M., Ruch D., A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate), Polymer Degradation and Stability, 2009, 1-6.
21. Delley B., An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, J. Chem. Phys., 1990, 92, 508.
22. Vosko S. J., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis Can. J. Phys., 1980, 58, 1200-1211.
23. Basiuk V.A., J. Comp. Theo. Nano., Interaction of Porphine with Closed-End Zigzag (6,0) Single-Walled Carbon Nanotube: The Effect of Parameters in DMol³ DFT Calculations, 2008, 5, 2114-2118.
24. Van Krevelen D.W., Properties of polymers, third edition, Elsevier, 1997.
25. Conforti P.F., Garrison B.J., Electronic structure calculations of radical reactions for poly(methyl methacrylate) degradation. *Chemical physics letters* Chem. Phys. Lett., 2005, 406, 294-299.
26. Kar T., Scheiner S., Roy A.K., The effect on acidity of size and shape of carboxylated single-wall carbon nanotubes. A DFT-SLDB study Chem. Phys. Lett., 2008, 460, 225-229.